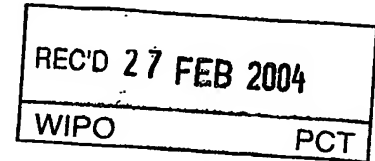


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 03 170.7

Anmeldetag: 27. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Wässrige Dispersionen, enthaltend
Ethylencopolymerwachse

IPC: C 08 F, C 09 K, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehnert

Wässrige Dispersionen, enthaltend Ethylencopolymerwachse

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen, enthaltend mindestens ein Ethylencopolymerwachs, welches 60 bis 99,5 Gew.-% Ethylen und 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthält, so- wie mindestens einen hydrophoben niedermolekularen organischen Stoff.

10 Die Herstellung von wässrigen Dispersionen an sich hydrophober Stoffe hat technisch große Bedeutung. Als Hilfsmittel zur Herstellung und Stabilisierung der Dispersion verwendet man i. A. Emulgatoren. Für zahlreiche Anwendungen, beispielsweise in der Papierbeschichtung, möchte man jedoch gerne auf den Einsatz von Emulgatoren ver- zichten.

15

Aus EP-A 0 691 390, *Progress in Organic Coatings* 1995, 26, 207 und *Progress in Organic Coatings* 1996, 29, 201 sind wässrige Dispersionen von Fluoreszenzfarbstof- fen bekannt, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von beispielsweise Acrylsäure, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und Styrol in einem organischen Löse- mittel, beispielsweise Isobutanol, in Gegenwart eines Fluoreszenzfarbstoffes. Die so erhältlichen Copolymeren haben ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 20.000 bis 500.000 g. Das Lösemittel kann später entfernt werden, d.h. vor oder nach der eigentlichen Applikation der Dispersion. Der Gebrauch von Lösemitteln ist aber allgemein nachteilig.

25

Aus EP-A 0 691 384 sind wässrige Dispersionen von Farbstoffen bekannt, zu deren Herstellung zwei Copolymerisate eingesetzt werden, die ebenfalls durch Lösungs- polymerisation hergestellt werden. Das Lösemittel kann später entfernt werden, d.h. vor oder nach der eigentlichen Applikation der Dispersion. Zum Gebrauch von Lösemitteln gilt das oben gesagte.

30

Fluoreszenzfarbstoffe werden beispielsweise verwendet, um Gegenständen wie etwa Kunststoffen oder Fasern eine verbesserte Weiße zu geben. Dabei ist es allgemein wünschenswert, möglichst solche Fluoreszenzfarbstoffe einzusetzen, die eine hohe Quantenausbeute aufweisen. Dabei sind in der Regel öllösliche Fluoreszenzfarbstoffe den polaren und damit wasserlöslichen Fluoreszenzfarbstoffen überlegen. Es ist je-

35

doch schwierig, öllösliche Fluoreszenzfarbstoffe in solchen Verfahren einzusetzen, die in wässrigem Milieu ablaufen. So gelingt es bisher nicht, öllösliche Fluoreszenzfarbstoffe in der Papierherstellung, speziell in der Papierstreicherei einzusetzen.

- 5 Es bestand also die Aufgabe, wässrige Dispersionen von hydrophoben Stoffen bereit zu stellen, die einfach herzustellen sind und sehr wenig oder keine zusätzliche Emulgatoren enthalten. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von hydrophoben Stoffen bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, neue Verwendungen für wässrige Dispersionen bereit zu stellen.
- 10

Demgemäß wurden die eingangs definierten wässrigen Dispersionen gefunden.

- Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten mindestens ein Ethylencopolymerwachs. Dabei handelt es sich um mindestens ein Ethylencopolymerwachs, welches
- 15 60 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 65 bis 85 Gew.-% Ethylen und 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthält.

- 20 Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen mindestens einen hydrophoben niedermolekularen organischen Stoff. Unter hydrophoben Stoffen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche organische Stoffe zu verstehen, die eine Löslichkeit von weniger als 0,5g/l Wasser bei Raumtemperatur aufweisen. Unter niedermolekularen Stoffen sind Substanzen mit einem Molekulargewicht von bis zu 2000 g/mol zu verstehen, wobei Polymerwachse ausgeschlossen sind. Bei solchen niedermolekularen Stoffen, die in molekulargewichtsdisperser Form vorliegen, ist unter dem Molekulargewicht das sogenannte Zahlenmittel M_n zu verstehen.
- 25

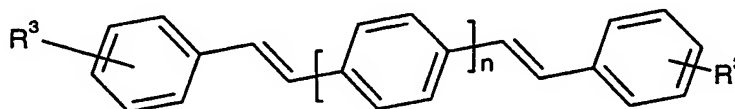
- Bevorzugte niedermolekulare Substanzen sind gewählt aus öllöslichen Farbstoffen, insbesondere öllösliche Fluoreszenzfarbstoffen, sogenannten optischen Aufhellern,
- 30 Bioziden, Duft- und Aromastoffen. Vorzugsweise ist mindestens ein niedermolekularer hydrophober Stoff, der in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten ist, ein öllöslicher Farbstoff.

3

Insbesondere handelt es sich bei dem niedermolekularen hydrophoben Stoff um öllösliche Farbstoffe. Bevorzugte öllösliche Farbstoffe sind aus der Klasse der optischen Aufheller, insbesondere, optional substituierte Distyrylbiphenyle und Distyrylbenzole. Besonders bevorzugt sind

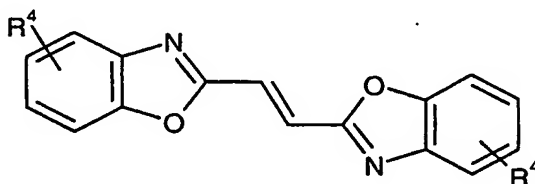
5

- Distyrylverbindungen der allgemeinen Formel II a



II a

- Benzoxazolderivate der allgemeinen Formel II b



II b

10 wobei

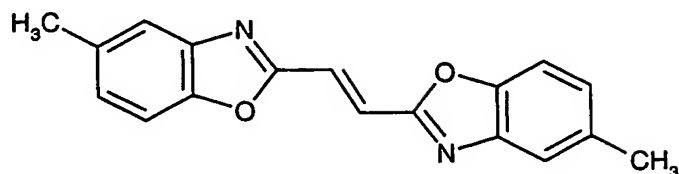
R³, R⁴ gleich oder verschieden und unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, Cyano, Methyl oder Ethyl; bevorzugt sind beide Reste R³ gleich, und besonders bevorzugt sind beide Reste gleich Cyano oder Methyl;

n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 5, insbesondere 1 oder 2.

15

Ganz besonders bevorzugte Beispiele für öllösliche Farbstoffe der allgemeinen Formel II b ist die Verbindung der Formel II b.1

4



II b.1

Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer der oben beschriebenen organischen niedermolekularen hydrophoben Stoffe.

5

Ethylencopolymerwachse von Ethylen und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren können vorteilhaft durch radikalisch initiierte Copolymerisation unter Hochdruckbedingungen hergestellt werden, beispielsweise in gerührten Hochdruckautoklaven oder in Hochdruckrohrreaktoren. Die Herstellung in gerührten Hochdruckautoklaven ist bevorzugt. Gerührte Hochdruckautoklaven sind an sich bekannt, eine Beschreibung findet man in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, Stichworte: Waxes, Bd. A 28, S. 146 ff., Verlag Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996. Bei ihnen verhält sich überwiegend das Verhältnis Länge/Durchmesser in Intervallen von 5:1 bis 30:1, bevorzugt 10:1 bis 20:1. Die gleichfalls anwendbaren Hochdruckrohrreaktoren findet man ebenfalls in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, Stichworte: Waxes, Bd. A 28, S. 146 ff., Verlag Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996.

10

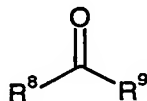
15

20

Geeignete Druckbedingungen für die Polymerisation sind 500 bis 4000 bar, bevorzugt 1500 bis 2500 bar. Die Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 170 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 200 bis 280°C.

Die Polymerisation kann man in Gegenwart eines oder mehrerer Regler durchführen. Als Regler verwendet man beispielsweise Wasserstoff oder einen aliphatischen Aldehyd oder ein aliphatisches Keton der allgemeinen Formel III

25



III

oder Mischungen derselben.

Dabei sind die Reste R^8 und R^9 gleich oder verschieden und ausgewählt aus

- Wasserstoff;
- 5 - C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 10 - C_3 - C_{12} -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

- 15 In einer besonderen Ausführungsform sind die Reste R^8 und R^9 miteinander unter Bildung eines 4- bis 13-gliedrigen Rings kovalent verbunden. So können R^8 und R^9 beispielsweise gemeinsam sein: $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ oder $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$.

- 20 Gut geeignete Regler sind alkylaromatische Verbindungen, beispielsweise Toluol, Ethylbenzol oder ein oder mehrere Isomere des Xylols. Bevorzugt verzichtet man auf den Einsatz von Aldehyden und Ketonen der allgemeinen Formel III als Regler. Besonders bevorzugt dosiert man keine weiteren Regler mit Ausnahme der sogenannten Phlegmatisierer, die zur besseren Handhabbarkeit organischen Peroxiden beigelegt werden können und ebenfalls die Funktion eines Molekulargewichtsreglers haben können.
- 25

Als Starter für die radikalische Polymerisation können die üblichen Radikalstarter wie beispielsweise organische Peroxide, Sauerstoff oder Azoverbindungen eingesetzt werden. Auch Mischungen mehrerer Radikalstarter sind geeignet.

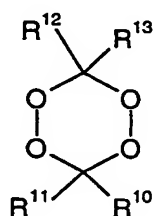
30

Geeignete Peroxide, ausgewählt aus den kommerziell erhältlichen Substanzen, sind

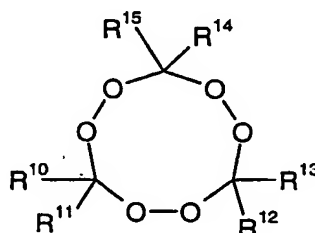
- Didekanoylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxydiethylacetat, tert.-Butylperoxydiethylisobutytrat,

1,4-Di(tert.-butylperoxycarbo)-cyclohexan als Isomerengemisch, tert.-Butylperisononanoat 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, Methyl-isobutylketonperoxid, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,2-Di-tert.-butylperox)butan oder tert.-Butylperoxacetat;

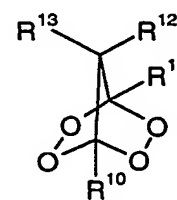
- tert.-Butylperoxybenzoat, Di-tert.-amylperoxid, Dicumylperoxid, die isomeren Di-(tert.-butylperoxyisopropyl)benzole, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan, tert.-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hex-3-in, Di-tert.-butylperoxid, 1,3-Diisopropylmonohydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; oder
- dimere oder trimere Ketonperoxide der allgemeinen Formel IV a bis IV c.



IV a



IV b



IV c

Dabei sind die Reste R^{10} bis R^{15} gleich oder verschieden und ausgewählt aus

- C_1 - C_8 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl; bevorzugt lineares C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, besonders bevorzugt lineares C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl, ganz besonders bevorzugt ist Ethyl;
- C_6 - C_{14} -Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

Peroxide der allgemeinen Formeln IV a bis IV c sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus EP-A 0 813 550 bekannt.

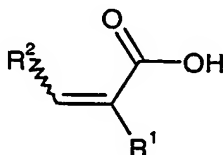
Als Peroxide sind Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoxypivalat, tert.-

Butylperoxyisononanoat oder Dibenzoylperoxid oder Gemische derselben besonders

geeignet. Als Azoverbindung sei Azobisisobutyronitril („AIBN“) beispielhaft genannt. Radikalstarter werden in für Polymerisationen üblichen Mengen dosiert.

Zahlreiche kommerziell erhältliche organische Peroxide werden mit sogenannten
5 Phlegmatisierern versetzt, bevor sie verkauft werden, um sie besser handhabbar zu machen. Als Phlegmatisierer sind beispielsweise Weißöl oder Kohlenwasserstoffe wie insbesondere Isododekan geeignet. Unter den Bedingungen der radikalischen Hochdruckpolymerisation können derartige Phlegmatisierer eine molekulargewichtsregelnde Wirkung haben. Im Sinne der vorliegenden Erfindung soll unter dem Einsatz von Mole-
10 kulargewichtsreglern der zusätzliche Einsatz weiterer Molekulargewichtsregler über den Einsatz der Phlegmatisierer hinaus verstanden werden.

Als Monomere verwendet man Ethylen sowie mindestens eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure. Bevorzugt handelt es sich bei mindestens einer ethylenisch ungesättig-
15 ten Carbonsäure um eine Carbonsäure der allgemeinen Formel I



Dabei sind in Formel I die Reste wie folgt definiert:

- 20 R^1 gewählt aus Wasserstoff,
- C_1 - C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; beson-
25 ders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- R^2 gewählt aus Wasserstoff,
- C_1 - C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-
30 Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; beson-

ders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- COOH, COOCH₃, COOC₂H₅.

5 Ganz besonders bevorzugt ist R¹ Wasserstoff oder Methyl und R² Wasserstoff.

Das Mengenverhältnis der Monomere bei der Dosierung entspricht üblicherweise nicht genau dem Verhältnis der Einheiten in den erfindungsgemäß verwendeten Ethylencopolymerwachsen, weil ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren im Allgemeinen leichter
10 in Ethylencopolymerwachse eingebaut werden als Ethylen.

Die Monomere werden üblicherweise gemeinsam oder getrennt dosiert.

Die Monomeren können in einem Kompressor auf den Polymerisationsdruck komprimiert werden. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
15 werden die Monomeren zunächst mit Hilfe einer Pumpe auf einen erhöhten Druck von beispielsweise 150 bis 400 bar, bevorzugt 200 bis 300 bar und insbesondere 250 bar gebracht und danach mit einem Kompressor auf den eigentlichen Polymerisationsdruck.

20

Die Polymerisation kann wahlweise in Abwesenheit und in Anwesenheit von Lösemitteln durchgeführt werden, wobei Mineralöle, Weißöl und andere Lösungsmittel, die während der Polymerisation im Reaktor zugegen sind und zum Phlegmatisieren des
oder der Radikalstarter verwendet wurden, im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht
25 als Lösemittel gelten.

In einer Ausführungsform wird die Polymerisation in Abwesenheit von Lösemitteln durchgeführt.

30 Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten vorzugsweise 0,05 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 35 Gew.-% ein oder mehrere Ethylencopolymerwachse. Es ist vorteilhaft, dass der Gewichtsanteil des oder der Ethylencopolymerwachse in den erfindungsgemäßen Dispersionen den des oder der hydrophoben niedermolekularen organischen Stoffe nicht unterschreitet. Vorteilhaft ist der Gewichtsanteil des oder der Ethy-

lencopolymerwachse in den erfindungsgemäßen Dispersionen mehr als doppelt so groß wie der Gewichtsanteil des oder der hydrophoben niedermolekularen organischen Stoffe, besonders vorteilhaft mehr als zehnmal so groß. Für den Fall, dass es sich bei dem oder den hydrophoben niedermolekularen organischen Stoffen um öllösliche Fluoreszenzfarbstoffe handelt, ist der Gewichtsanteil des oder der Ethylencopolymerwachse in den erfindungsgemäßen Dispersionen mehr als hundert mal so groß wie der Gewichtsanteil des oder der hydrophoben niedermolekularen organischen Stoffe, besonders vorteilhaft mehr als zweihundertmal so groß.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten üblicherweise eine oder mehrere basisch wirkende Substanzen, beispielsweise Hydroxide und/oder Carbonate und/oder Hydrogencarbonate von Alkalimetallen, Ammoniak, organische Amine wie beispielsweise Triethylamin, Diethylamin, Ethylamin, Trimethylamin, Dimethylamin, Methylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methyldiethanolamin, n-Butyldiethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen so viel basisch wirkende Substanz bzw. basisch wirkende Substanzen, dass mindestens die Hälfte, bevorzugt mindestens drei Viertel der Carboxylgruppen des oder der Ethylencopolymerwachse neutralisiert ist.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen so viel basisch wirkende Substanz bzw. basisch wirkende Substanzen, dass die Carboxylgruppen des oder der Ethylencopolymerwachse quantitativ neutralisiert sind.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen üblicherweise einen basischen pH-Wert auf, bevorzugt pH-Werte von 7,5 bis 14, besonders bevorzugt von 8 oder höher und ganz besonders bevorzugt von 8,5 oder höher.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten vorzugsweise keine Emulgatoren oder Schutzkolloide. Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind auch ohne derartige oberflächenaktive Hilfsmittel stabil, d.h. bei einer Scherbelastung von 100 cm^{-1} ändert sich die Lichtdurchlässigkeit um nicht mehr als 2%, gemessen bei einer Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 0,1 Gew.-% mit reinem Wasser als Referenz. Die erfindungs-

gemäßen Dispersionen finden aufgrund ihrer guten Anwendungseigenschaften zahlreiche Verwendungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
5 der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist
dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst ein oder mehrere Ethylencopolymer-
wachse mit mindestens einem hydrophoben niedermolekularen organischen Stoff
vermischt und anschließend in Wasser dispergiert.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man von einem oder mehreren der oben beschriebenen Ethylencopolymerwachse aus. Dieses platziert man in
einem Gefäß, beispielsweise einem Kolben, einem Autoklaven oder einem Kessel. In
einer Variante setzt einen oder mehrere hydrophobe niedermolekulare organische
Stoffe zu und erwärmt das oder die Ethylencopolymerwachse auf eine Temperatur
15 über seinen Schmelzpunkt. Vorteilhaft erwärmt man auf eine Temperatur, die mindestens 10°C, besonders vorteilhaft auf eine Temperatur, die mindestens 30°C über dem
Schmelzpunkt des oder der Ethylencopolymerwachse liegt.

Setzt man mehrere verschiedene Ethylencopolymerwachse ein, so erwärmt man auf
20 eine Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des bei der höchsten Temperatur
schmelzenden Ethylencopolymerwachses liegt. Vorteilhaft erwärmt man in dem Fall,
dass man mehrere verschiedene Ethylencopolymerwachse einsetzt, auf eine Temperatur,
die mindestens 10°C über dem Schmelzpunkt des bei der höchsten Temperatur
schmelzenden Ethylencopolymerwachses liegt. Besonders vorteilhaft erwärmt man in
25 dem Fall, dass man mehrere verschiedene Ethylencopolymerwachse einsetzt, auf eine
Temperatur, die mindestens 30°C über dem Schmelzpunkt des bei der höchsten Temperatur
schmelzenden Ethylencopolymerwachses liegt.

Durch weitere Maßnahmen kann man die Dispergierung des oder der hydrophoben
30 niedermolekularen organischen Stoffe unterstützen, beispielsweise durch mechanisches
oder pneumatisches Rühren oder durch Schütteln.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erwärmt man zunächst das oder
die Ethylencopolymerwachse und gibt den oder die hydrophoben niedermolekularen

organischen Stoffe zu dem oder den geschmolzenen Ethylencopolymerwachsen. Auch eine portionsweise Zugabe des oder der hydrophoben niedermolekularen organischen Stoffe während des Erwärmvorgangs ist denkbar.

- 5 Anschließend gibt man Wasser und eine oder mehrere basisch wirkende Substanzen und gegebenenfalls weitere Bestandteile wie beispielsweise Ethylenglykol zu, wobei die Reihenfolge der Zugabe von Wasser und der Zugabe von basisch wirkender bzw. basisch wirkenden Substanzen sowie weiterer Bestandteile beliebig ist. Wenn die Temperatur über 100°C liegt, ist es vorteilhaft, unter erhöhtem Druck zu arbeiten und
10 das Gefäß entsprechend zu wählen. Man homogenisiert die entstehende Emulsion, beispielsweise durch mechanisches oder pneumatisches Rühren oder durch Schütteln. Anschließend kann man die so hergestellte wässrige Dispersion abkühlen.

- 15 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen in der Papierstreicherei.

- 20 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Papierstreichmassen, enthaltend die erfindungsgemäßen Dispersionen, sowie ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Papierstreichmassen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen.

- 25 Ein weiterer Bestandteil der erfindungsgemäßen Papierstreichmassen sind üblicherweise verwendete Pigmente, insbesondere Weißpigmente, beispielsweise Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfoaluminat, Kaolin, Talkum, Titandioxid, Kreide oder Streichclay. Geeignete sind auch pulverförmige Kunststoffe, beispielsweise Polystyrol.

- 30 Die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen enthalten mindestens ein Pigment. Typischerweise normiert man die übrigen Bestandteile der erfindungsgemäßen Papierstreichmassen auf den Anteil an Pigment.

- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen eine oder mehrere erfindungsgemäße Dispersionen in einem Anteil von 0,5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das oder die Pigmente, bevorzugt sind 1 bis 50 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen können weitere Dispergiermittel enthalten, die zur Dispergierung des oder der Pigmente dienen können. Geeignet sind beispielsweise wässrige Polymerlösungen. Unter den wässrigen Polymerlösungen sind beispielsweise zu nennen: Wässrige Lösungen von Polyalkalimetallsalzen der Poly(meth)acrylsäure, Copolymeren aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₀-Alkylester, wobei die Copolymere vollständig oder partiell mit basischen Alkalimetallsalzen neutralisiert sein können. Die Konzentrationen der wässrigen Polymerlösungen liegen üblicherweise im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%. Wenn man Dispergiermittel einzusetzen wünscht, so sind Mengen von beispielsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das oder die Pigmente, geeignet.

Die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen können weiterhin einen oder mehrere Binder enthalten. Geeignet sind beispielsweise wässrige Polymerdispersionen von Polymeren bzw. Copolymeren aus einem oder mehreren der folgenden Monomeren: Butadien, Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₀-Alkylester, (Meth)acrylsäure-hydroxy-C₁-C₁₀-Alkylester, Acrylamid und N-Methylolacrylamid. Der Feststoffanteil liegt üblicherweise im Bereich von 30 bis 70, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%. Beispiele für Polymerdispersionen, die man als Binder den erfindungsgemäßen Papierstreichmassen zusetzen kann, sind in US 3,404,116 und US 3,990,080 beschrieben. Wenn man ein Bindemittel zuzusetzen wünscht, so sind typische Anteile im Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 14 Gew.-% wässrige Polymerdispersion, bezogen auf das oder die Pigmente, als Bindemittel.

Wenn man größere Mengen an erfindungsgemäßen Dispersionen einzusetzen wünscht, beispielsweise im Bereich von 60 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das oder die Pigmente, so kann man geringere Anteile Bindemittel zusetzen, beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das oder die Pigmente, oder das oder die Bindemittel ganz weglassen.

Die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen können weiterhin Co-Binder enthalten. Als Beispiele für sogenannte natürliche Co-Binder seien Stärke, Kasein, Gelatine, Alginate und Sojaprotein genannt. Als Beispiele für modifizierte natürliche Co-Binder seien Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose und Carboxymethylcellulose sowie katio-

nisch modifizierte Stärke genannt. Als Beispiele für synthetische Co-Binder seien die üblichen synthetischen Co-Binder genannt, beispielsweise Co-Binder auf Basis von Polyvinylacetat oder Polyacrylat.

- 5 Co-Binder können in einem Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Anteil an Pigment, enthalten sein.

- Ein weiterer Bestandteil der erfindungsgemäßen Papierstreichmassen ist Wasser. Der Gehalt an Wasser wird üblicherweise auf 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Papierstreichmasse, eingestellt.
- 10

Zur erfindungsgemäßen Herstellung einer erfindungsgemäßen Papierstreichmasse kann man nach an sich bekannten Verfahren arbeiten.

- 15 Die erfindungsgemäßen Papierstreichmassen können dann auf verschiedene Materialien aufgebracht werden, insbesondere auf Papier. Zur Aufbringung verwendet man die üblicherweise verwendeten Vorrichtungen, beispielsweise Rakel.

- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist Papier, enthaltend öllösliche Fluoreszenzfarbstoffe. Es zeichnet sich durch besonders vorteilhafte Weiße aus und lässt sich mit geringen Mengen an Fluoreszenzfarbstoffen bei hoher Quantenausbeute herstellen. Es hat insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften. Der Gehalt des erfindungsgemäßen Papiers an öllöslichen Fluoreszenzfarbstoffen beträgt im Allgemeinen 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,002 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf Papier.
- 20
- 25

- Ein spezieller Aspekt der vorliegenden Erfindung ist Papier, behandelt mit den erfindungsgemäßen Papierstreichmassen. Erfindungsgemäßes Papier zeichnen sich durch besonders vorteilhafte Weiße aus und lässt sich mit geringen Mengen an Fluoreszenzfarbstoffen bei hoher Quantenausbeute herstellen. Es hat insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften. Der Gehalt des erfindungsgemäß bestrichenen Papiers an öllöslichen Fluoreszenzfarbstoffen beträgt insbesondere 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,002 bis 1 Gew.-%.
- 30

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Arbeitsbeispiele

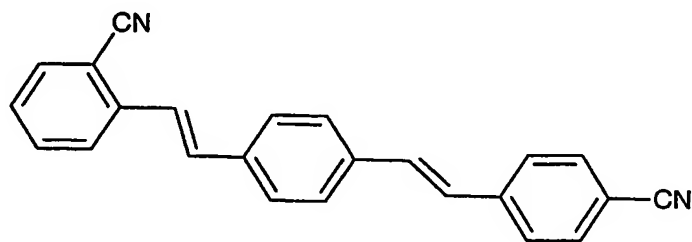
5 1. Herstellung von Ethylencopolymerwachs

In einem Hochdruckautoklaven, wie er in der Literatur beschrieben ist (M. Buback *et al.*, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 510), wurden Ethylen und Methacrylsäure copolymerisiert. Dazu wurde Ethylen (12,3 kg/h) unter dem Reaktionsdruck von 1700 bar in den Autoklaven eingespeist. Getrennt davon wurden 1,04 l/h Methacrylsäure zunächst auf
10 einen Zwischendruck von 250 bar verdichtet und anschließend unter dem Reaktionsdruck von 1700 bar eingespeist. Getrennt davon wurde 2 l/h einer Initiatorlösung, bestehend aus tert.-Butylperoxypivalat ($0,13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Isododekan), unter dem Reaktionsdruck von 1700 bar in den Autoklaven eingespeist. Die Reaktionstemperatur betrug 220°C . Man erhielt 3,4 kg/h Ethylencopolymerwachs mit den folgenden Eigenschaften:
15 26 Gew.-% Methacrylsäure, 76 Gew.-% Ethylen, Schmelzbereich $70 - 80^\circ\text{C}$, dynamische Schmelzeviskosität $\eta 68.000 \text{ mm}^2/\text{s}$, gemessen bei 120°C nach DIN 51562, Säurezahl 172 mg KOH/g (bestimmt nach DIN 53402).

Der Gehalt an Ethylen und Methacrylsäure im Ethylencopolymerwachs wurde NMR-spektroskopisch bzw. durch Titration (Säurezahl) bestimmt. Die Säurezahl des Ethylencopolymerwachses wurde titrimetrisch nach DIN 53402 bestimmt. Der KOH-Verbrauch korrespondiert mit dem Methacrylsäure-Gehalt im Ethylencopolymerwachs.

25 2. Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion

In einem 2-Liter-Rührkessel mit Ankerrührer und Rückflusskühler wurden 200 g Ethylencopolymerwachs nach Beispiel 1 vorgelegt. Man gab 1 g des Fluoreszenzfarbstoffes der Formel II a.1



II a.1

zu und erwärmte unter Rühren auf 160°C. Man rührte eine Stunde nach. Der Fluoreszenzfarbstoff löste sich vollkommen. Man kühlte auf 140°C ab, stellte *N,N*-Dimethylethanolamin einen pH-Wert von 8 ein und füllte mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 1 Liter auf. Der Feststoffgehalt betrug 19,7 Gew.-%.

5

3. Herstellung und Verwendung von Papierstreichmassen

In einem Kolben mit Rühren wurden untereinander vermischt:

253 g einer erfindungsgemäßen Dispersion aus Beispiel 2,

10 100 g Calciumcarbonat (90 Gew.-% der Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 2 µm, kommerziell erhältlich als Hydrocarb 90® der Fa. Omya),

0,3 g Natriumpolyacrylat mit M_w 4000 g, vollständig neutralisiert,

0,2 ml einer 25 Gew.-% wässrigen Lösung von NaOH sowie

15 0,75 g einer wässrigen Dispersion eines Acrylsäure-Acrylester-Copolymers, das wie folgt charakterisiert ist: Acrylsäure 44 Gew.-%, Ethylacrylat 56 Gew.-%, Brookfiels-

viskosität bei 100 s⁻¹ einer 1 Gew.-% Lösung bei einem pH-Wert von 9,5 : 15 mPa·s
Feststoffgehalt der Dispersion: 39,7 Gew.-%. Die so erhaltene Mischung wurde mit

20 Wasser auf einen Feststoffgehalt von 39,5 Gew.-% eingestellt. Man erhielt eine Papierstreichmasse mit einem pH-Wert von 9,1. Die so erhältliche Papierstreichmasse wurde mit einer Handrakel auf Scheufelen-Rohpapier (Strichgewicht 12 g/m²) aufgebracht und getrocknet.

Die Weiße (R457) wurde mit Hilfe eines Spektrometers der Marke Elrepho G-50-660 gemäß DIN 53 145 mit UV-Licht zu 91,5 % bei 457 nm bestimmt, ohne UV-Licht zu

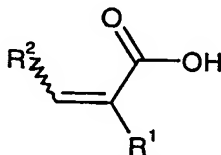
25

83,5% bei 457 nm. Damit ergab sich eine Differenz von 8,0 %.

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion, enthaltend mindestens ein Ethylencopolymerwachs, welches 60 bis 99,5 Gew.-% Ethylen und 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthält, sowie mindestens einen hydrophoben niedermolekularen organischen Stoff.

2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure um eine Carbonsäure der allgemeinen Formel I



handelt, die Reste wie folgt definiert sind:

R¹ gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C₁-C₁₀-Alkyl,

R² gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C₁-C₁₀-Alkyl oder COOH, COOCH₃, COOC₂H₅.

3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein niedermolekularer hydrophober Stoff ein öllöslicher Farbstoff ist.

4. Dispersion nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der niedermolekulare hydrophobe Stoff ausgewählt wird aus Distyrylverbindungen und Benzoxazolderivaten.

5. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst ein oder mehrere Ethylencopolymerwachse mit mindestens einem hydrophoben niedermolekularen organischen Stoff vermischt und anschließend in Wasser dispergiert.

6. Verwendung von Dispersionen nach einem der vorangehenden Ansprüchen in der Papierstreicherei.

7. Papierstreichmassen, enthaltend Dispersionen nach einem der vorangehenden Ansprüche.

8. Papier, enthaltend öllösliche Fluoreszenzfarbstoffe.

5

9. Papier, behandelt mit Papierstreichmassen nach Anspruch 7.

Wässrige Dispersionen, enthaltend Ethylencopolymerwachse

Zusammenfassung

- 5 Wässrige Dispersionen, enthaltend mindestens ein Ethylencopolymerwachs, welches 60 bis 99,5 Gew.-% Ethylen und 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthält, sowie mindestens einen hydrophoben niedermolekularen organischen Stoff.